

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : B01D 3/06, C08G 64/40, B01D 19/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/07684
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05368		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juli 1999 (27.07.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 35 744.3 7. August 1998 (07.08.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ELSNER, Thomas [DE/DE]; Haus-Endt-Strasse 205, D-40593 Düsseldorf (DE). HEUSER, Jürgen [DE/DE]; Minkweg 29a, D-47803 Krefeld (DE). KOHLGRÜBER, Klemens [DE/DE]; Selbach 11, D-51515 Kürten (DE). KORDS, Christian [DE/DE]; Am Oberfeld 39, D-47829 Krefeld (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
(54) Title: METHOD FOR EVAPORATING POLYMER SOLUTIONS OF THERMOPLASTIC POLYMERS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM EINDAMPFEN VON POLYMERLÖSUNGEN THERMOPLASTISCHER POLYMERE			
(57) Abstract <p>The invention relates to a multistep method for evaporating polymer solutions of thermoplastic polymers and for removing volatile constituents from thermoplastic polymers by means of indirect heat exchange. The invention, in particular, relates to a method for evaporating volatile constituents from polymer solutions while using specially shaped tube bundle heat exchangers (4, 7), coiled tube evaporators (17, 21) and a series of in-line evaporators.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zum Eindampfen von Polymerlösungen thermoplastischer Polymere und zum Entfernen flüchtiger Bestandteile aus thermoplastischen Polymeren durch indirekten Wärmeaustausch. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zum Ausdampfen von flüchtigen Komponenten aus Polymerlösungen unter Verwendung von Rohrbündelwärmetauschern (4, 7) spezieller Geometrie, Schlangenrohrverdampfern (17, 21) und Strangverdampfern.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zum Eindampfen von Polymerlösungen thermoplastischer Polymere

Die Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zum Eindampfen von Polymerlösungen thermoplastischer Polymere und zum Entfernen flüchtiger Bestandteile aus thermoplastischen Polymeren durch indirekten Wärmeaustausch. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zum Ausdampfen von flüchtigen Komponenten aus Polymerlösungen unter Verwendung von Rohrbündelwärmetauschern, Schlangenrohrverdampfern und Strangverdampfern spezieller Geometrie.

Das Entfernen von flüchtigen Komponenten aus einer Polymerlösung ist einer der letzten Verfahrensschritte bei der Herstellung vieler Polymere. Die zu entfernenden flüchtigen Bestandteile können entweder Lösungsmittel und/oder nicht polymerisierte Monomere sein. Abhängig von der Größenordnung der Viskosität der Polymerlösung sind verschiedene Varianten zur Entfernung der flüchtigen Komponenten aus der Polymerlösung bekannt, bei denen jeweils die Polymerlösung über die Verdampfungstemperatur der flüchtigen Bestandteile erhitzt wird. Als Apparate sind z.B. Dünnschichtverdampfer, Extruder und solche mit indirektem Wärmeaustausch bekannt.

Entscheidend ist bei der Erwärmung der Polymerlösung, daß das Polymer nicht thermisch geschädigt wird. Die thermische Schädigung bewirkt unerwünschte Farbveränderungen oder die Anwesenheit von Stippen im Polymer.

So wird in der EP-A-150225 ein Apparat beschrieben, der über zwei in Reihe geschaltete Wärmetauscherpakete verfügt. Die Wärmetauscherpakete weisen horizontal angeordnete rechteckige Kanäle auf, in denen die Polymerlösung entgast wird. Dieser Apparat wird hauptsächlich für das zweistufige Aufheizen oder Kühlen viskoser Polymerlösungen während der Reaktion eingesetzt, ist aber relativ aufwendig in der Fertigung und im Betrieb.

Die EP-B-226204 offenbart ein Verfahren und einen Wärmetauscher zur Entfernung flüchtiger Bestandteile aus einer Polymerlösung mit wenigstens 25-Gew.-% Polymer. Die Polymerlösung wird in einer Zone indirekten Wärmeaustausches erhitzt, die aus einer Vielzahl von Kanälen besteht. Die Kanäle weisen ein im Wesentlichen gleich-

5 mäßiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Bereich von 0,158 bis 1,97 mm-1, eine Höhe von 1,27 bis 12,7 mm, eine Breite von 2,54 bis 10,16 cm und eine Länge von 1,27 bis 30,48 cm auf. Die Polymerlösung wird in den Kanälen bei einem Druck von 2-200 bar auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponenten aber unterhalb der Siedetemperatur des Polymeren erhitzt.

10 Die Verweilzeit der Polymerlösung in den Kanälen beträgt 5 bis 120 Sekunden. Nach dem Erhitzen wird die Lösung in eine Kammer überführt, in der mindestens 25% der flüchtigen Bestandteile aus der Lösung ausgasen. Der Prozeß verringert die thermische Schädigung dadurch, daß die Zeit, der das Polymere hohen Temperaturen ausgesetzt wird, verringert worden ist. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß eine

15 vollständige Entfernung des Lösungsmittels einstufig nicht möglich ist. Ferner entstehen an der Außenseite des Wärmetauscherpakets Polymerablagerungen, die mit der Zeit verkohlen und gelegentlich abplatzen, so daß das von Lösungsmittel befreite Polymere verunreinigt wird.

20 Die EP-B-352 727 offenbart einen Prozeß zur Entfernung flüchtiger Bestandteile aus Polymerlösungen, indem die Polymerlösung in einer Vielzahl parallel geschalteter Kanäle auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponenten erhitzt wird. Das Verhältnis von Wärmeaustauschfläche zu Produkt-

25 volumenstrom ist $>80\text{m}^2/\text{m}^3/\text{h}$. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Kanälen ist $<0,5\text{ mm/s}$ und die Verweilzeit der Polymerlösung in den Kanälen beträgt 120 bis 200 Sekunden. Auch dieses Verfahren hat den Nachteil, daß eine vollständige Entfernung des Lösungsmittels einstufig nicht möglich ist. Ferner entstehen an der Außenseite des Wärmetauscherpakets Polymerablagerungen, die mit der Zeit ver-

30 kohlen und gelegentlich abplatzen, so daß das von Lösungsmittel befreite Polymere verunreinigt wird.

Aus der Offenlegungsschrift EP-A-451602 ist ein Verfahren zum Aufkonzentrieren von Polymerlösungen bekannt, bei dem die vorerhitzte Lösung gedrosselt in ein gewendeltetes Strömungsrohr entspannt wird und die konzentrierte Lösung in einem zweiten direkt nachgeschalteten Trockenapparat mit selbstreinigenden Elementen weiter aufkonzentriert wird. Das Verfahren hat den Nachteil, daß die Endkonzentration an Lösungsmittel im Polymer noch vergleichsweise hoch ist und daß die Verweilzeit in dem nachgeschalteten Trockenapparat zu lang ist. An den Innenwänden des Wendelrohres können sich Polymerpartikel festsetzen, die die Produktqualität vermindern.

Aufgabe dieser Erfindung ist es, ein Verfahren zur Entfernung von flüchtigen Komponenten aus einer Polymerlösung zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren nicht aufweist.

Diese Aufgabe konnte mit der Ausarbeitung und Bereitstellung des nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein mehrstufiges kontinuierliches Verfahren zum Eindampfen von Polymerlösungen insbesondere thermoplastischer Polymere durch indirekten Wärmeaustausch unter Durchleitung der Polymerlösung durch Wärmetauscher, insbesondere Rohrbündelwärmetauscher, mit nachgeschaltetem Abscheider, dadurch gekennzeichnet, daß

A) in einer ersten Stufe, in einem oder mehreren einzelnen Schritten die Polymerlösung mit einem Polymeranteil von 5 bis 20 Gew.-% in einer Kombination aus einem Rohrbündelwärmetauscher und einem Dünnschichtverdampfer oder einem Schlangenrohrverdampfer oder in einem Rohrbündelwärmetauscher jeweils mit nachgeschaltetem Abscheider bei einer Temperatur von 150 bis 250°C auf 60 bis 75 Gew.-% aufkonzentriert wird, wobei der Druck im Abscheider von etwa 0,1 bis 0,4 MPa beträgt, bevorzugt Umgebungsdruck (d.h. etwa 0,1 MPa),

B) in einer weiteren Stufe die Polymerlösung in einem Rohrbündelwärmetauscher mit nachgeschaltetem Abscheider bei einer Temperatur von 250 bis 350°C von 60 bis 75 Gew.-% auf mindestens 95 Gew.-%, insbesondere auf 5 98 bis 99,9 Gew.-% aufkonzentriert wird, wobei der Rohrbündelwärmetauscher vertikale, beheizte gerade Rohre mit oder ohne eingebaute statische Mischer mit einem inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 5 bis 15 mm, einer Länge von 0,5 bis 4 m, bevorzugt von 1 bis 2 m aufweist und der Durchsatz je Wärmetauscherrohr durch die Rohre 0,5 bis 10 kg/h, 10 bevorzugt 3 bis 7 kg/h beträgt, bezogen auf das Polymer und wobei der Druck im Abscheider von 0,5 kPa bis 0,1 MPa, insbesondere von 3 kPa bis 0,1 MPa, bevorzugt von 3 kPa bis 10 kPa beträgt,

C) in einer weiteren Stufe die Reste von Lösungsmittel und/oder anderen flüchtigen Komponenten enthaltende Polymer in einem weiteren Rohrbündelwärmetauscher mit nachgeschaltetem Abscheider oder in einem Strangverdampfer bei einer Temperatur von 250 bis 350°C auf einen Gehalt an Lösungsmittel und/oder anderen flüchtigen Komponenten von 5 bis 500 ppm aufkonzentriert 15 wird, wobei der Rohrbündelwärmetauscher vertikale, beheizte gerade Rohre mit einem inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 10 bis 20 mm, einer Länge von 0,2 bis 2 m, bevorzugt von 0,5 bis 1 m aufweist und der Durchsatz je Wärmetauscherrohr durch die Rohre 0,5 bis 10 kg/h, bevorzugt 3 bis 7 kg/h beträgt, bezogen auf das Polymer und wobei der Druck im Abscheider von 50 Pa bis 0,1 MPa, bevorzugt 0,1 kPa bis 2 kPa beträgt, und 20

25 D) daß das entgaste Polymer anschließend isoliert und ggf. granuliert wird.

Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die erste Stufe in einem Rohrbündelwärmetauscher durchgeführt wird, der Wärmetauscherrohre für die Polymerlösung mit 30 einem inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 15 bis 25 mm und mit einer Länge von 0,5 bis 5 m, bevorzugt von 3 bis 4 m aufweist und wobei der

Durchsatz durch die Wärmetauscherrohre je Rohr 0,5 bis 10 kg/h, bevorzugt 0,5 bis 3 kg/h bezogen auf das Polymer beträgt.

Besonders bevorzugt wurde eine Kombination aus Wärmetauscher und Schlangenhrohrverdampfer in der Stufe A eingesetzt.

Die Restentgasung in der dritten Stufe C erfolgt vorzugsweise in einem Strangverdampfer. Unter Strangverdampfer wird hier eine Vorrichtung verstanden, in der das Polymer aufgeheizt und durch eine Lochplatte oder einen Rohrverteiler mit einer Vielzahl von Löchern in einen Verdampfungsraum ausgetrieben wird. Die Austrittsöffnungen sind hierbei so angeordnet, daß sich der Schwerkraft folgend freifallende bzw. abfließende Stränge von Polymermaterial bilden, aus denen das Polymerlösungsmittel verdampft. Das entgaste Polymer wird dann am Boden des Strangverdampfers z.B. über eine großmaulige Zahnradpumpe ausgetragen. Die Löcher haben insbesondere einen Durchmesser von 0,5 bis 4 mm. Der Durchsatz je Bohrung beträgt vorzugsweise 10 bis 1 000 g/h.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Entfernung von flüchtigen Komponenten aus Lösungen beliebiger flüssiger oder schmelzfähiger Polymere und ähnlichen Substanzen eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch zur Entgasung von thermoplastischen Polymeren eingesetzt. Diese Polymeren umfassen alle Kunststoffe, die unter dem Einfluß von Druck und Temperatur fließfähig werden. Beispielsweise sei hier Polycarbonat, Polystyrol, Polyphenylensulfid, Polyurethan, Polyamid, Polyester, Polyacrylat, Polymethacrylat, SAN-Harz und ihre Copolymeren genannt. Ganz besonders eignet sich das Verfahren zum Isolieren und Trocknen von Polycarbonatlösungen.

Polycarbonate, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders vorteilhaft verarbeitet werden können, sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Die Polycarbonate können in grundsätzlich bekannter Weise linear oder verzweigt aufgebaut sein. Bis zu 80 Mol-%, vorzugsweise von 20 Mol-%, bis zu 50 Mol-% der Carbonat-Gruppen in den geeigneten Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein. Derartige Polycarbonate, die sowohl Säurereste der Kohlensäure als auch Säurereste von aromatischen Dicarbonsäuren in die Molekülkette eingebaut enthalten, sind, genau bezeichnet, aromatische Polyester-carbonate. Sie sollen unter dem Oberbegriff der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate subsumiert werden.

10 Einzelheiten der Herstellung von Polycarbonaten sind in vielen Patentschriften offenbart. Beispielhaft sei hier nur auf "Schnell Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, 15 "Synthesis of Poly(estercarbonate) Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980), auf D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne', Bayer AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf Dres. u. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller "Polycarbonate" in 20 Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl-Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen.

Besonders bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren thermoplastische Polycarbonate mit einem mittleren Molekulargewicht M_v (ermittelt durch 25 Messung der relativen Viskosität bei 25°C in CH_2Cl_2 und einer Konzentration von 0,5 g pro 100 ml CH_2Cl_2) von 12 000 bis 400 000, vorzugsweise von 18 000 bis 80 000 und insbesondere von 22 000 bis 60 000 behandelt.

30 Die flüchtigen Komponenten außer dem Lösungsmittel können sowohl nicht polymerisierte Monomere oder Oligomere als auch andere niedermolekulare Edukte sein.

Ein bei der Herstellung von thermoplastischen Polymeren, insbesondere von Polycarbonat häufig eingesetztes Lösungsmittel ist Methylenchlorid oder ein Gemisch aus Methylenchlorid und Chlorbenzol.

- 5 Das nach dem Verfahren von Lösungsmittel befreite Polymer hat im geschmolzenen Zustand insbesondere eine Viskosität von 100 bis 5000 Pas.

Die Wärmetauscher, insbesondere die Rohrbündelwärmetauscher weisen ein beliebiges, dem Fachmann grundsätzlich bekanntes Mittel zum Erhitzen der von Polymerlösung durchflossenen Kanäle oder Rohre auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponenten auf. Diese Mittel sind z.B. Widerstandserhitzer oder ein Leitungsnetzwerk zum Transport einer Wärmetauscherflüssigkeit.

- 15 Alle von Polymerlösung bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens berührten Teile, insbesondere der Wärmetauscher bzw. die Rohrbündelwärmetauscher können aus einem beliebigen metallischen Werkstoff gefertigt werden. Vorzugsweise werden jedoch diese Teile, insbesondere die Wärmetauscher aus einem eisenarmen Werkstoff mit einem Eisengehalt von höchstens 10% gefertigt. Besonders bevorzugt sind alle produktberührten Teile der Wärmetauscher aus Alloy 59 (2.4605), Inconell
20 686 (2.4606), Alloy-B2, Alloy-B3, Alloy B4, Alloy C-22, Alloy-C276, Alloy-C4 oder Alloy 625 gefertigt.

- 25 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymergranulate erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

- Bevorzugt ist ein Polymergranulat aus einer getrockneten Polymerlösung, insbesondere Polycarbonatlösung erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Gehalt an Restlösungsmitteln und Monomeren von höchstens 100 ppm, bevorzugt höchstens 55 ppm, besonders bevorzugt höchstens 30 ppm.

Besonders bevorzugt ist ein Polymergranulat bei dem das Monomer Bisphenol A ist und sein Gehalt im Polymer höchstens 5 ppm, bevorzugt höchstens 2 ppm, insbesondere bevorzugt höchstens 1 ppm beträgt.

- 5 Insbesondere bevorzugt ist ein Polymergranulat bei dem das Restlösungsmittel Methylenchlorid und/oder Chlorbenzol ist und sein Gehalt im Polymer höchstens 95 ppm, bevorzugt höchstens 50 ppm, besonders bevorzugt höchstens 25 ppm beträgt.
- 10 Die Erfindung wird nachstehend beispielhaft anhand der Figuren 1 und 2 erläutert, die zwei geeignete Anordnungen zur Durchführung des Verfahrens schematisch wiedergeben.

Beispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wird am Verfahrensschema nach Figur 1 beispielhaft dargestellt. Eine Pumpe 11, z.B. eine Zahnrad-, Kreisel- oder Schraubenspindelpumpe, fördert die 5 bis 20 %ige Polymerlösung durch einen Rohrbündelwärmetauscher 1 in den Sumpf eines Abscheiders 2. Im Abscheider werden die leichterflüchtigen Komponenten abgetrennt und in einem Kondensator 12 kondensiert. Eine weitere Zahnradpumpe 3 fördert die aufkonzentrierte Polymerlösung (60 bis 75 Gew.-% Polymer) durch einen zweiten Rohrbündelwärmetauscher 4 in den Sumpf des zweiten Abscheiders 5. Die leichterflüchtigen Komponenten werden im Kondensator 13 kondensiert. Eine weitere Zahnradpumpe 6 fördert die 95 bis 99,9 Gew.-%ige Polymerlösung durch einen dritten Rohrbündelwärmetauscher 7 in den dritten Abscheider 8. Hier werden die leichterflüchtigen Komponenten im Kondensator 14 kondensiert. Die entgaste Polymerschmelze wird über eine Zahnradpumpe 9 einer Granuliereinrichtung 10 zugeführt.

Beispiel 1

Bei diesem Beispiel wurde eine 15 Gew.-%ige Polycarbonatlösung erhalten aus einem Polycarbonatherstellungsverfahren unter Verwendung von BPA als Polymeren mit 42 Gew.-% Chlorbenzol und 43 Gew.-% Methylenchlorid in drei Schritten (Figur 1) mittels dreier hintereinander geschalteter Rohrbündelwärmetauscher 1, 4, 7 und jeweils zugehörigem Abscheider 2, 5, 8 aufkonzentriert. Die Polycarbonatlösung wurde in der ersten Stufe im ersten Rohrbündelwärmetauscher 1 auf 200°C erhitzt. Die Rohre wiesen einen Durchmesser von 20 mm auf und waren 4 m lang sowie aus Alloy 59 gefertigt. Der Durchsatz je Rohr beträgt 1 kg/h. Der Druck im zugehörigen Abscheider 2 lag bei 0,1 MPa. Die aus dem Abscheider austretende Polymerlösung hatte einen Anteil von 65 Gew.-% Polycarbonat.

Die Polycarbonatlösung wurde in der zweiten Stufe im Rohrbündelwärmetauscher 4 auf 300°C erhitzt. Die Rohre wiesen einen Durchmesser von 10 mm auf und waren

2 m lang sowie aus Alloy 59 gefertigt. Der Durchsatz je Rohr betrug 5 kg/h. Der Druck im zugehörigen Abscheider 5 lag bei 0,1 MPa. Die aus dem zweiten Abscheider 5 austretende Polymerlösung hatte einen Anteil von 98,5 Gew.-% Polycarbonat.

5 Die Polycarbonatlösung wurde in der dritten Stufe im dritten Rohrbündelwärmetauscher 7 auf 320°C erhitzt. Die Rohre des Rohrbündelwärmetauschers wiesen einen Durchmesser von 20 mm auf und waren 0,5 m lang sowie aus Alloy 59 gefertigt. Der Durchsatz je Rohr betrug 5 kg/h. Der Druck im zugehörigen dritten Abscheider 8 lag bei 0,1 kPa.

10

Das aus dem dritten Abscheider austretende entgaste Polycarbonat der Polymer-schmelze wies einen Gehalt an flüchtigen Verbindungen und Restlösungsmittel (im wesentlichen Chlorbenzol) von 50 ppm auf.

15 Nach dem Austritt aus dem dritten Abscheider 8 wurde die Polycarbonatschmelze in einer Granuliereinrichtung 10 direkt zu Granulat verarbeitet. Das Polycarbonat hatte eine Lösungsviskosität η_{rel} von 1,29 (gemessen bei 25°C in Methylenchlorid bei einer Konzentration von 5 g/l).

20

Beispiel 2

Bei diesem Beispiel wurde eine 15 Gew.-%ige Polycarbonatlösung mit 42 Gew.-% Chlorbenzol und 43 Gew.-% Methylenchlorid in drei Schritten aufkonzentriert.

25

Die Polycarbonatlösung wurde in der ersten Stufe im ersten Rohrbündelwärmetauscher 1 auf 200°C erhitzt. Die Rohre wiesen einen Durchmesser von 10 mm auf und waren 4 m lang sowie aus Alloy 59 gefertigt. Der Rohrbündelwärmetauscher 1 wurde unter einem Druck von 20 bar betrieben. Dem Rohrbündelwärmetauscher 1 war ein Wendelrohrverdampfer (nicht gezeichnet) nachgeschaltet, der mit überhitztem Dampf (1,6 MPa) beheizt wurde. Der Druck im nachgeschalteten Abscheider 2 lag bei 0,1 MPa.

30

Die Polycarbonatlösung wurde in der zweiten Stufe im Rohrbündelwärmetauscher 4 auf 300°C erhitzt. Die Rohre wiesen einen Durchmesser von 10 mm auf und waren 2 m lang sowie aus Alloy 59 gefertigt. Der Durchsatz je Rohr betrug 5 kg/h. Der Druck im zugehörigen Abscheider 5 lag bei 5 KPa.

Die Polycarbonatlösung wurde in der dritten Stufe im Rohrbündelwärmetauscher 7 auf 320°C erhitzt. Die Rohre wiesen einen Durchmesser von 20 mm auf und waren 0,5 m lang sowie aus Alloy 59 gefertigt. Der Durchsatz je Rohr betrug 5 kg/h. Der Druck im zugehörigen Abscheider 8 lag bei 0,1 KPa.

Das entgaste Polycarbonat wies einen Chlorbenzolgehalt von 50 ppm auf.

Beispiel 3

Auch bei diesem Beispiel wurde eine 15 Gew.-%ige Polycarbonatlösung mit 42 Gew.-% Chlorbenzol und 43 Gew.-% Methylenchlorid in drei Schritten aufkonzentriert.

Die Polycarbonatlösung wurde in der ersten Stufe im ersten Rohrbündelwärmetauscher 1 auf 200°C erhitzt. Die Rohre wiesen einen Durchmesser von 10 mm auf und waren 4 m lang sowie aus Alloy 59 gefertigt. Der Rohrbündelwärmetauscher 1 wurde unter einem Druck von 20 bar betrieben. Dem Rohrbündelwärmetauscher 1 war ein Wendelrohrverdampfer (nicht gezeichnet) nachgeschaltet, der mit überhitztem Dampf (1,6 MPa) beheizt wurde. Der Druck im nachgeschalteten Abscheider 2 lag bei 0,1 MPa.

Die Polycarbonatlösung wurde in der zweiten Stufe im Rohrbündelwärmetauscher 4 auf 300°C erhitzt. Die Rohre wiesen einen Durchmesser von 10 mm auf und waren 2 m lang sowie aus Alloy 59 gefertigt. Der Durchsatz je Rohr betrug 5 kg/h. Der Druck im zugehörigen Abscheider 5 lag bei 5 KPa.

Die Polycarbonatlösung wurde in der dritten Stufe im Unterschied zu Beispiel 2 in einem Strangverdampfer 24 (vergl. auch Fig. 2), der zur Verteilung der Polycarbonatschmelze mit einem Rohrverteiler bestückt ist, bei einer Temperatur von 320°C von restlichen, flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rohrverteiler wiederum wies über 1000 Bohrungen von 1mm Durchmesser auf und bildete eine Vielzahl von 6 m langen Polymersträngen aus, wobei der Durchsatz je Strang bei 70 g/h lag. Alle produktberührten Teile der Anlage waren aus Alloy 59 gefertigt. Das gereinigte Polymermaterial wurde am Boden des Strangverdampfers entnommen und weiterverarbeitet. Der Druck im zugehörigen Abscheider 15 lag bei 0,1 KPa.

Das entgaste Polycarbonat wies einen Chlorbenzolgehalt von 25 ppm auf.

Beispiel 4

Eine Verfahrensvariante wird am Verfahrensschema nach Figur 2 allgemein beispielhaft dargestellt. Eine Pumpe 11, eine Schraubenspindelpumpe, fördert die 5 bis 20 %ige Polymerlösung in zwei Stufen durch eine Kombination aus Wärmetauscher 16 und Schlangenrohrverdampfer 17 in den Sumpf eines Abscheiders 18. Im Abscheider 18 werden die leichterflüchtigen Komponenten abgetrennt und in einem Kondensator 23 kondensiert. Eine weitere Zahnradpumpe 19 fördert die Lösung durch einen zweiten Wärmetauscher 20 gefolgt von einem zweiten Schlangenrohrverdampfer 21 unter Abscheidung der flüchtigen Komponenten im Kondensator 12 in den Abscheider 22. Die nächste Zahnradpumpe 3 fördert die aufkonzentrierte Polymerlösung (60 bis 75 Gew.-% Polymer) durch einen Rohrbündelwärmetauscher 4 in den Sumpf des dritten Abscheiders 5. Die leichterflüchtigen Komponenten werden im Kondensator 13 kondensiert. Eine weitere Zahnradpumpe 6 fördert die 95 bis 99,9 Gew.-%ige Polymerlösung durch einen Rohrverteiler 24, der eine Vielzahl dünner Polymer-Stränge von 1 mm Durchmesser erzeugt, in den vierten Abscheider 8. Hier werden die leichterflüchtigen Komponenten abgesaugt. Die entgaste Poly-

merschmelze wird über eine Zahnradpumpe 9 einer Granuliereinrichtung 10 zugeführt.

Es wurde eine 15 Gew.-%ige Polycarbonatlösung erhalten aus einem Polycarbonat-
5 herstellungsverfahren unter Verwendung von BPA als Polymeren mit 42 Gew.-%
Chlorbenzol und 43 Gew.-% Methylenchlorid in vier Schritten (entsprechend Figur
2) mittels der oben beschriebenen Verfahrensführung aufkonzentriert. Die Polycar-
bonatlösung wurde in den ersten zwei Stufen in den Wärmetauschern 16 und 20 auf
10 170 bzw. 220°C erhitzt. Die Rohre der Wärmetauscher 16, 20 wiesen einen Durch-
messer von 10 mm auf und waren 4 m lang sowie aus Alloy 59 (Wärmetauscher 16)
bzw. Inconell 686 (Wärmetauscher 20) gefertigt. Der Druck im zugehörigen Ab-
scheider 18 lag bei 0,14 MPa und im Abscheider 22 bei 0,35 MPa. Die aus dem Ab-
scheider 22 austretende Polymerlösung hatte einen Anteil von 65 Gew.-% Poly-
carbonat.

15 Die Polycarbonatlösung wurde in der dritten Stufe im Rohrbündelwärmetauscher 4
auf 300°C erhitzt. Die Rohre wiesen einen Durchmesser von 10 mm auf und waren
2 m lang sowie aus Alloy 59 gefertigt. Der Durchsatz je Rohr betrug 5 kg/h. Der
Druck im zugehörigen Abscheider 5 lag bei 0,1 MPa. Die aus dem zweiten Abschei-
20 der 5 austretende Polymerlösung hatte einen Anteil von 98,5 Gew.-% Polycarbonat.

Die Polycarbonatlösung wurde in der vierten Stufe über einen Rohrverteiler 24 mit 1
mm-Bohrungen zur Erzeugung einer Vielzahl von Polymer-Strängen mit hoher Stoff-
austauschfläche in den Abscheider 15 eingelassen. Die produktberührten Rohrleitun-
25 gen und der Abscheider 15 waren aus Alloy 59 gefertigt. Der Druck im zugehörigen
vierten Abscheider 15 betrug 0,1 kPa.

Das aus dem vierten Abscheider 15 austretende entgaste Polycarbonat der Polymer-
schmelze wies einen Gehalt an flüchtigen Verbindungen und Restlösungsmittel (im
30 wesentlichen Chlorbenzol) von 50 ppm auf.

Nach dem Austritt aus dem vierten Abscheider 15 wurde die Polycarbonatschmelze in einer Granuliereinrichtung 10 direkt zu Granulat verarbeitet. Das Polycarbonatgranulat hatte eine Lösungsviskosität η_{rel} von 1,29 (gemessen bei 25°C in Methylenchlorid bei einer Konzentration von 5 g/l).

Der Restgehalt an Bisphenol-A (BPA) im granulierten Polycarbonat betrug ca. 5 ppm, gemessen über Gaschromatographie.

Beispiel 5

Es wurde die gleiche Verfahrensfolge und Vorrichtung wie in Beispiel 4 verwendet. Jedoch wurde der Druck im Abscheider 5 auf 5 kPa gesenkt.

Mit dieser Maßgabe wurde aus dem Gesamtverfahren im Polycarbonatgranulat mit einem Restgehalt an BPA von nur noch 2 ppm erhalten. Der Chlorbenzolgehalt betrug 50 ppm.

Beispiel 6

Mit der gleichen Verfahrensführung wie in Beispiel 5, jedoch einem Druck von 3 kPa im Abscheider 5 wurde ein Polycarbonat mit einem Restgehalt an BPA von 1 ppm erhalten. Der Chlorbenzolgehalt betrug 25 ppm.

Patentansprüche

1. Mehrstufiges kontinuierliches Verfahren zum Eindampfen von Polymerlösungen insbesondere thermoplastischer Polymere durch indirekten Wärmeaustausch unter Durchleitung der Polymerlösung durch Wärmetauscher, insbesondere Rohrbündelwärmetauscher, mit nachgeschaltetem Abscheider, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5
- A) in einer ersten Stufe, in einem oder mehreren einzelnen Schritten die Polymerlösung mit einem Polymeranteil von 5 bis 20 Gew.-% in einer Kombination aus einem Rohrbündelwärmetauscher 4 und einem Dünnschichtverdampfer, einem Schlangenrohrverdampfer oder in einem Rohrbündelwärmetauscher jeweils mit nachgeschaltetem Abscheider 5 bei einer Temperatur von 150 bis 250°C auf 60 bis 75 Gew.-% aufkonzentriert wird, wobei der Druck im Abscheider von etwa 0,1 bis 0,4 MPa beträgt,
- 10
- 15
- B) in einer weiteren Stufe die Polymerlösung in einem Rohrbündelwärmetauscher 4 mit nachgeschaltetem Abscheider 5 bei einer Temperatur von 250 bis 350°C von 60 bis 75 Gew.-% auf mindestens 95 Gew.-%, insbesondere auf 98 bis 99,9 Gew.-% aufkonzentriert wird, wobei der Rohrbündelwärmetauscher 4 vertikale, beheizte gerade Rohre mit oder ohne eingebaute statische Mischer mit einem inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 5 bis 15 mm, einer Länge von 0,5 bis 4 m, bevorzugt von 1 bis 2 m aufweist und der Durchsatz je Wärmetauscherrohr durch die Rohre 0,5 bis 10 kg/h, bevorzugt 3 bis 7 kg/h, bezogen auf das Polymer beträgt und wobei der Druck im Abscheider von 0,5 kPa bis 0,1 MPa, insbesondere von 3 kPa bis 0,1 MPa, bevorzugt von 3 kPa bis 10 kPa beträgt,
- 20
- 25
- 30

- 5 C) in einer weiteren Stufe die Reste von Lösungsmittel und/oder anderen flüchtigen Komponenten enthaltende Polymer in einem Rohrbündelwärmetauscher 7 mit nachgeschaltetem Abscheider 15 oder in einem Strangverdampfer 14 mit Abscheider 15 bei einer Temperatur von 250 bis 350°C auf einen Gehalt an Lösungsmittel und/oder anderen flüchtigen Komponenten von 5 bis 500 ppm aufkonzentriert wird, wobei der Rohrbündelwärmetauscher vertikale, beheizte gerade Rohre mit einem inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 10 bis 20 mm, einer Länge von 0,2 bis 2 m, bevorzugt von 0,5 bis 1 m aufweist und der Durchsatz je Wärmetauscherrohr durch die Rohre 0,5 bis 10 kg/h, bevorzugt 3 bis 7 kg/h, bezogen auf das Polymer, beträgt und wobei der Druck im Abscheider 15 von 0,05 kPa bis 0,1 MPa, bevorzugt 0,1 kPa bis 2 kPa beträgt, und
- 10 D) das entgaste Polymer anschließend isoliert und ggf. granuliert wird.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe A) in einem Rohrbündelwärmetauscher durchgeführt wird, der Wärmetauscherrohre für die Polymerlösung mit einem inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 15 bis 25 mm und mit einer Länge von 0,5 bis 5 m, bevorzugt von 3 bis 4 m aufweist und wobei der Durchsatz durch die Wärmetauscherrohre je Rohr 0,5 bis 10 kg/h, bevorzugt 0,5 bis 3 kg/h bezogen auf das Polymer beträgt.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe A) in einer Kombination aus einem Wärmetauscher und einem Schlangengerührkessel durchgeführt wird, wobei der Wärmetauscher Wärmetauscherrohre für die Polymerlösung mit einem inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 5 bis 15 mm und mit einer Länge von 0,5 bis 5 m, bevorzugt von 3 bis 4 m aufweist und wobei der Durchsatz durch die
- 25 30

Wärmetauscherrohre je Rohr 0,5 bis 70 kg/h, bevorzugt 15 bis 25 kg/h bezogen auf das Polymer beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
5 die erste Stufe A in zwei Schritten in zwei aufeinanderfolgenden Kombinationen aus Wärmetauschern 16 bzw. 20 und Schlangenrohrverdampfern 17 bzw. 21 jeweils mit nachgeschaltetem Abscheider durchgeführt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
10 alle von der Polymerlösung oder dem geschmolzenen Polymeren bei der Durchführung der Schritte A) bis C) berührten Teile der Trocknungsvorrichtung aus eisenarmem Werkstoff gefertigt sind.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der eisenarme
15 Werkstoff einen Eisengehalt von höchstens 10 % aufweist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der eisenarme
Werkstoff ausgewählt ist aus der Reihe: Alloy 59 (2.4605), Inconell 686
(2.4606), Alloy 625, Alloy C-22, Alloy-C276, Alloy-C4, Alloy B2, Alloy B3,
20 Alloy B4, vorzugsweise Alloy 59.
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das
Polymer der Polymerlösung ein thermoplastisches Polymer ausgewählt aus
der Reihe: Polycarbonat, Polystyrol, Polyphenylensulfid, Polyurethan, Poly-
25 amid, Polyester, Polyacrylat, Polymethacrylat, ein SAN Harz oder ein Copolymer oder eine Mischung aus diesen Polymeren, insbesondere ein Polycarbonat ist.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß
30 das Lösungsmittel Methylenchlorid oder ein Gemisch aus Chlorbenzol und Methylenchlorid ist.

10. Polymergranulat aus einer getrockneten Polymerlösung erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einem Gehalt an Restlösungsmitteln und Monomeren von höchstens 100 ppm, bevorzugt höchstens 55 ppm, besonders bevorzugt höchstens 30 ppm.
11. Polymergranulat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polycarbonat ist.
12. Polymergranulat nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer Bisphenol A ist und sein Gehalt im Polymer höchstens 5 ppm, bevorzugt höchstens 2 ppm, insbesondere bevorzugt höchstens 1 ppm beträgt.
13. Polymergranulat nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Restlösungsmittel Methylenchlorid und/oder Chlorbenzol ist und sein Gehalt im Polymer höchstens 95 ppm, bevorzugt höchstens 50 ppm, besonders bevorzugt höchstens 25 ppm beträgt.

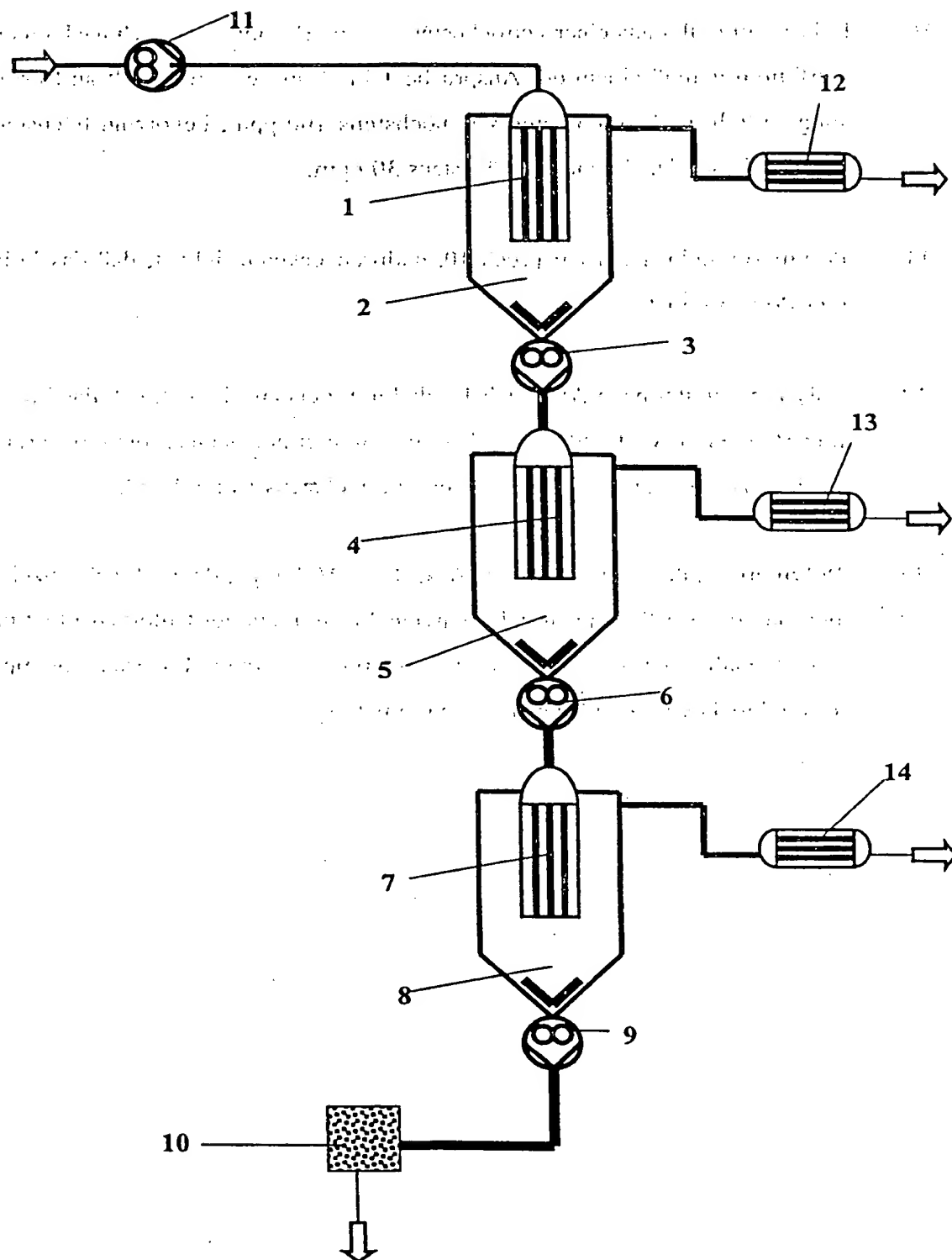


Fig. 1

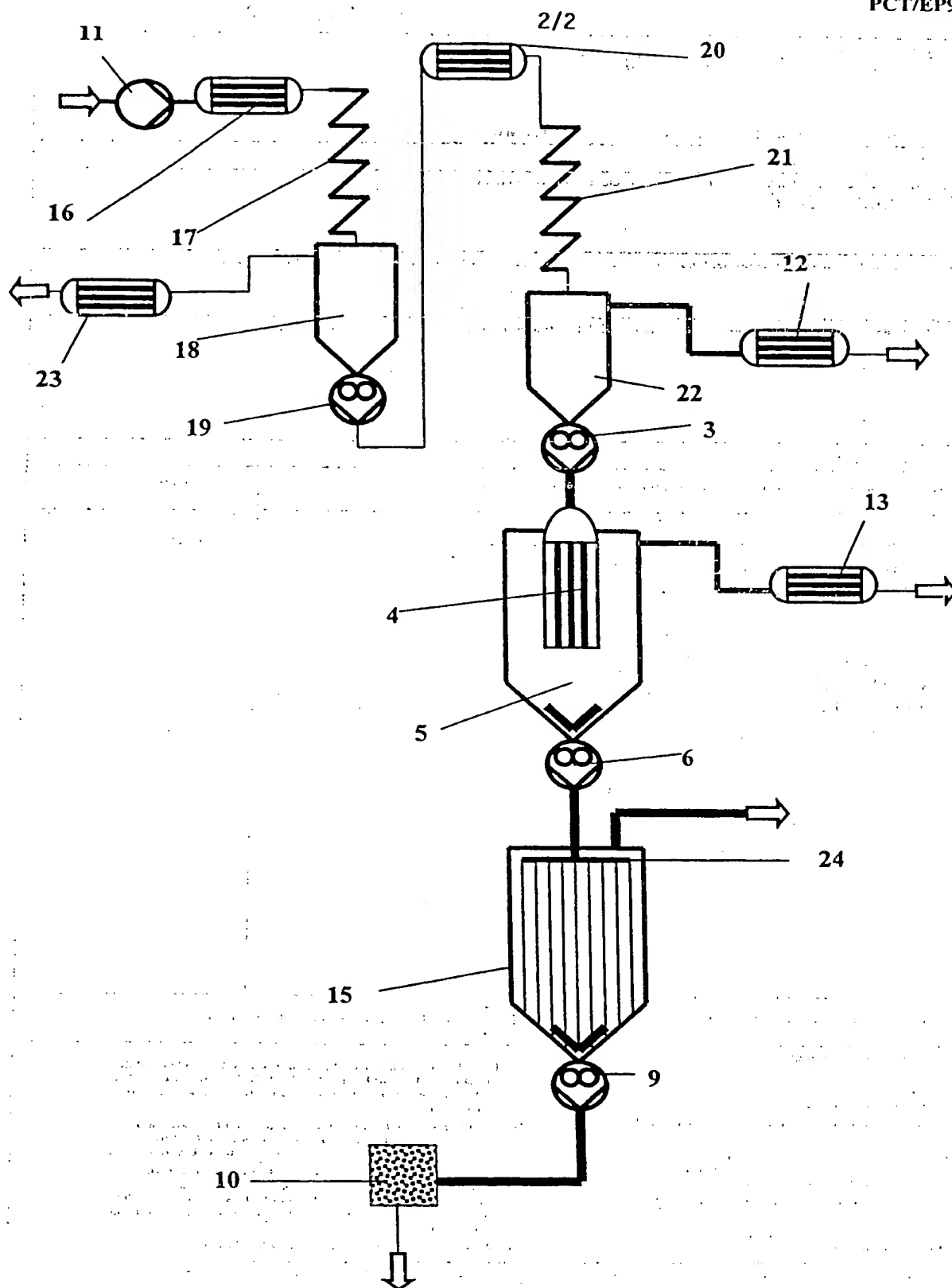


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/05368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D3/06 C08G64/40 B01D19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 34 09 066 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS ; TOYO ENGINEERING CORP (JP)) 20 September 1984 (1984-09-20) claims; figure	1,8
A	EP 0 723 029 A (KRUPP VDM GMBH) 24 July 1996 (1996-07-24) page 2, line 43 - line 50	5-7



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 1999

Date of mailing of the international search report

15/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Belleghem, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/05368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3409066 A	20-09-1984	JP 1030848 B	22-06-1989
		JP 1619954 C	30-09-1991
		JP 59166506 A	19-09-1984
		US 4537954 A	27-08-1985
EP 0723029 A	24-07-1996	DE 4446266 C	14-08-1996
		AT 167703 T	15-07-1998
		AU 693609 B	02-07-1998
		AU 3772295 A	04-07-1996
		CA 2164403 A	24-06-1996
		DE 59502651-D	30-07-1998
		ES 2118487 T	16-09-1998
		JP 8225872 A	03-09-1996
		ZA 9510324 A	21-06-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05368

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D3/06 C08G64/40 B01D19/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 34 09 066 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS ; TOYO ENGINEERING CORP (JP)) 20. September 1984 (1984-09-20) Ansprüche; Abbildung	1,8
A	EP 0 723 029 A (KRUPP VDM GMBH) 24. Juli 1996 (1996-07-24) Seite 2, Zeile 43 - Zeile 50	5-7

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Belleghem, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05368

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3409066 A	20-09-1984	JP 1030848 B	22-06-1989
		JP 1619954 C	30-09-1991
		JP 59166506 A	19-09-1984
		US 4537954 A	27-08-1985
EP 0723029 A	24-07-1996	DE 4446266 C	14-08-1996
		AT 167703 T	15-07-1998
		AU 693609 B	02-07-1998
		AU 3772295 A	04-07-1996
		CA 2164403 A	24-06-1996
		DE 59502651 D	30-07-1998
		ES 2118487 T	16-09-1998
		JP 8225872 A	03-09-1996
		ZA 9510324 A	21-06-1996